

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

011105731

WPI Acc No: 1997-083656/ 199708

Surface protection film or sheet for metals - comprises tacky adhesive layer consisting of polymer contg. poly(meth)acrylate having quaternary ammonium salt gp., formed on plastic base material through primer layer

Patent Assignee: NITTO DENKO CORP (NITL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applcat No Kind Date Week

JP 8325538 A 19961210 JP 95134270 A 19950531 199708 B

JP 2983449 B2 19991129 JP 95134270 A 19950531 200002

Priority Applications (No Type Date): JP 95134270 A 19950531

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 8325538 A 6 C09J-007/02

JP 2983449 B2 6 C09J-007/02 Previous Publ. patent JP 8325538

Abstract (Basic): JP 8325538 A

The surface protection film or sheet is obtd. by forming a tacky adhesive layer, comprising a polymer contg. (meth)acrylate having quaternary ammonium salt gp., on the one side of a plastic base material through a primer layer.

USE - For protection of metal prods. etc. from scratching at the time of transportation and storage.

ADVANTAGE - The surface protection film or sheet has good adhesive force over period of time. Using the film or sheet gives rise to little surface stain, and generation of electric shocks due to static electricity can be effectively controlled so the working efficiency is improved.

Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-325538

(43)公開日 平成8年(1996)12月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J 7/02	J L F	C 09 J 7/02	J L F	
	J H R		J H R	
	J J P		J J P	
C 09 D 133/14	P F Y	C 09 D 133/14	P F Y	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-134270	(71)出願人 000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日 平成7年(1995)5月31日	(72)発明者 池田 功一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
	(72)発明者 奥村 和人 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
	(72)発明者 前田 和久 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
	(74)代理人 弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 表面保護粘着テープまたはシート

(57)【要約】

【構成】 プラスチック基材の片面上に、4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート由来の部位を含有する重合体を含む下塗り剤層を介して粘着剤層が形成されてなることを特徴とする表面保護粘着テープまたはシート。

【効果】 本発明によれば、従来の粘着テープの特性を維持しつつ、即ち、経時接着力に優れ、かつ表面汚染が少なく、さらに静電気による電撃の発生を効果的に抑制し得る表面保護粘着テープを提供できる。従って、金属製品等の表面を傷等から保護する粘着テープとして好適に使用でき、静電気除去装置のない貼り合わせ機が使用されたり、熟練していない作業員が操作しても、静電気によって電撃が生じないので、作業効率を向上できる。

1

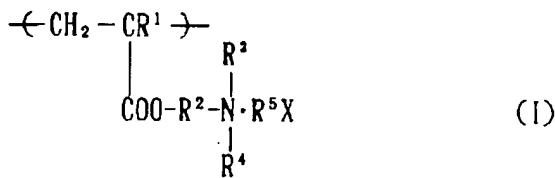
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチック基材の片面上に、4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート由来の部位を含有する重合体を含む下塗り剤層を介して粘着剤層が形成されてなることを特徴とする表面保護粘着テープまたはシート。

【請求項2】 4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート由来の部位が式：

【化1】



(式中、 R^1 は水素またはメチル、 R^2 はアルキレン、 R^3 、 R^4 、 R^5 はアルキル、Xはハロゲンを示す) で表される構造単位(I)である請求項1記載の表面保護粘着テープまたはシート。

【請求項3】 下塗り剤層が、4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート由来の部位を 1.6×10^{-4} ～ 1.5×10^{-3} mol/gの割合で含有する請求項1または2記載の表面保護粘着テープまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、表面保護粘着テープまたはシートに関し、特に金属製品等を保存、運搬および加工する際に生じやすい傷等から、その表面を保護するのに適した粘着テープまたはシートに関する。更に詳しくは、冬場の貼合わせ作業時および剥離作業時に発生する静電気による電撃を極めて小さくした粘着テープまたはシートに関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 表面保護粘着テープまたはシート(以下、これらをまとめて「粘着テープ」ともいう)は、金属製品、プラスチック製品等の加工時、輸送時あるいは保護時の傷付き、汚染、腐食を防止するために、一時的に表面を被覆し、上記目的を果たした後は、容易にかつ一体的に剥離することができるものである。かかる表面保護粘着テープの基材としては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等のプラスチック材料が使用されている。特に金属板のような金属製品は、重量が重く、取扱い難く、また接触したときの負荷や加工時の負荷が大きいために傷付き易い。このため、厚手のテープが使用される場合が多く、一般にポリ塩化ビニルを基材とする粘着テープが使用されている。また、壁材および屋根材等のステンレス製品を主体とした金属製品の場合、屋外で通常2カ月程度放置されることが多く、その間、保護フ

ィルムとしての機能を持続する必要があり、耐候性に優れるポリ塩化ビニルを基材とする粘着テープが使用されている。上記表面保護粘着テープを、例えば金属製品やプラスチック製品と貼り合わせる場合、静電気除去装置が設けられた貼り合わせ機が使用される場合は問題ないが、静電気除去装置のない貼り合わせ機で貼り合わせたり、熟練していない作業者が機械を操作することがあるため、静電気による電撃が非常に問題視されている。

【0003】 静電気防止対策としては、従来、市販の帯電防止剤を基材や粘着剤に配合する方法、フタル酸ジオクチル(DOP)等の可塑剤を配合して基材や粘着剤に柔軟性を持たせ、結果的に静電気が発生しても直後に逃がしたり、静電気の発生量を少なくしたりする方法がとられていた。しかし、市販の帯電防止剤は一般に界面活性剤であり、これを基材や粘着剤に配合してなる粘着テープを被着体に貼ると、該帯電防止剤が被着体の表面にブルームし、粘着テープ剥離後に粘着剤が被着体表面に残り、特に多量の帯電防止剤を配合すると、被着体から汚染物を拭き取る必要が生じる。このような表面汚染を防止するためには、粘着テープの厚さにもよるが、一般的に帯電防止剤の配合を0.5重量%以下にすることが望ましい。しかしながら、その程度の配合では、帯電防止剤の効果が少なく、静電気発生による電撃を防止できない。また、DOP等の可塑剤を多く配合すると、表面抵抗が下がるため静電気発生量が減少し、また柔軟性が増大するため、粘着テープの貼り合わせ時および剥離時に加わる機械的な力が減少し、結果として静電気発生量が少なくなる。しかし、一方で粘着テープとしての特性が変化し、即ち、基材フィルムが柔らかく伸び易くなり、貼り合わせ時にテープ幅が減少する等の欠点がある。

【0004】 本発明の目的は、従来の粘着テープの特性を維持しつつ、静電気による電撃発生の少ない表面保護粘着テープまたはシートを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究を行った結果、粘着テープの下塗り剤層に、4級アンモニウム塩の基を有するアクリレートまたはメタクリレート(以下、「アクリレートまたはメタクリレート」を「(メタ)アクリレート」ともいう)由来の部位を含有する重合体を含有させることによって、粘着テープ剥離後の被着体表面の汚染が少なく、静電気による電撃の発生の少ない表面保護粘着テープが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、

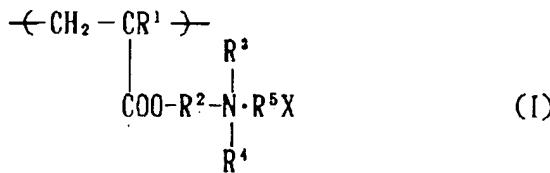
①プラスチック基材の片面上に、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体を含む下塗り剤層を介して粘着剤層が形成されてなることを特徴とする表面保護粘着テープまたはシ

ト、好ましくは

②4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位が式:

【0007】

【化2】



10

【0008】(式中、R¹は水素またはメチル、R²はアルキレン、R³、R⁴、R⁵はアルキル、Xはハロゲンを示す)で表される構造単位(I)である①記載の表面保護粘着テープまたはシートに関する。

③下塗り剤層が、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を1.6×10⁻⁴～1.5×10⁻³mol/gの割合で含有する①または②記載の表面保護粘着テープまたはシートに関する。

【0009】本明細書中、各置換基の定義は次の通りである。アルキレンとは、炭素数1～4の直鎖または分岐状アルキレンを示し、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンが挙げられ、好ましくはエチレンが挙げられる。アルキルとは、炭素数1～3の直鎖または分岐状アルキルを示し、例えばメチル、エチル、プロピルが挙げられ、好ましくはメチルが挙げられる。ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示し、好ましくは塩素が挙げられる。

【0010】本発明の表面保護粘着テープには、その基材と粘着剤層の間に、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体を含む下塗り剤層が形成されている。本発明に用いられる4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートはイオン性であるので、下塗り剤層が導電層となる。このように、粘着テープ中に連続した一層の導電層が形成されるので、テープに発生した静電気がその層より逃げるようになり、静電気による電撃の発生が抑制できる。

【0011】本発明に用いられる基材としては、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル等のプラスチックスフィルムが挙げられる。中でも、機械的強度および耐候性に優れるポリ塩化ビニルを使用することが好ましい。

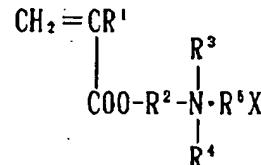
【0012】本発明に用いられる基材には、必要に応じてDOP等の可塑剤、充填剤、安定剤、老化防止剤等の公知の添加剤が配合されていても良い。

【0013】本発明に用いられる下塗り剤層は、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体を含む。該重合体に含まれる4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由來の部位とは、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)

アクリレートを、該部位が構造単位(I)で表される場合は、式:

【0014】

【化3】



10

【0015】(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびXは前記と同義)で表される4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートを、単独で重合、或いは他のモノマーと共に重合させることによって誘導される。

【0016】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートとしては、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級塩等が好ましい。

【0017】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートは、例えばジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩として、DMAEA-Q(興人社製)、DMA-MC(大阪有機化学工業社製)、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級塩として、DMPAA-Q(興人社製)等の市販品を用いることができる。

【0018】上記4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレートと共に重合するモノマーとしては、例えばエチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられる。中でも、下塗り剤の基材への密着性の点から、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。これらモノマーは、2種以上併用しても良い。

【0019】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する共重合体は、好適には、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート100重量部に対して、他のモノマーを300～1900重量部、好ましくは400～900重量部の割合で用いて共重合される。より好適には、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート100重量部に対して、他のモノマーとしてアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを550～700重量部の割合で用いて共重合される。

【0020】4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体の合成方法は、自体既知の方法で行えば良く、例えば溶液重合法が挙げられる。

【0021】また、当該下塗り剤層には、上記4級アン

モニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体に加えて、他のポリマーが含まれていてもよい。他のポリマーとしては、例えばアクリル酸ーアクリレート共重合体、天然ゴムーアクリレート共重合体、ポリアクリレート等が挙げられる。他のポリマーを、下塗り剤層に含有させる方法としては、単に上記4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体と混合する方法でもよいし、この重合体に通常の方法でグラフト等させる方法でもよい。

【0022】下塗り剤層に、4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体と上記他のポリマーを併用する場合、使用する4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を含有する重合体によって異なるが、該重合体10重量部に対して、他のポリマーを通常20～80重量部、好ましくは40～60重量部程度含有させることができましい。

【0023】当該下塗り剤層に含まれる4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位の割合は、 $1.6 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ mol/gが好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-4}$ mol/gがより好ましい。この割合が 1.6×10^{-4} mol/g未満であると、十分な静電気防止効果が得られにくい傾向があり、 1.5×10^{-3} mol/gを越えると、基材と粘着剤との密着性が低下する傾向がある。

【0024】本発明に用いられる下塗り剤層には、帯電防止剤、カーボン、金属フィラー等の公知の添加剤が配合されていてもよい。

【0025】本発明の粘着テープは、基材の片面上に上記下塗り剤層を介して粘着剤層が形成されてなる。

【0026】本発明に用いられる粘着剤層を形成する粘着剤としては、特に限定されず、例えばアクリル系粘着剤(例えば、アクリル酸ーアクリレート共重合体、ポリアクリレート)、ゴム系粘着剤(例えば、天然ゴム系、天然ゴムーアクリレート共重合体)等が好適に使用できる。

【0027】本発明に用いられる粘着剤層には、必要に応じてDOP等の可塑剤、充填剤、安定剤、老化防止剤、粘着付与剤、架橋剤等の公知の添加剤が配合されていてもよい。

【0028】本発明の粘着テープは、自体既知の方法で製造される。例えば、製膜された基材上に下塗り剤溶液(例えば、水、アルコール等に溶解)を、ワイヤーバー等を用いて塗布し、さらにその上に粘着剤をリバースコーナー等を用いて塗布し、乾燥させることによって製造される。このとき、下塗り剤層を乾燥させてから粘着剤を塗布してもよい。また、基材上に下塗り剤層を塗布し、これに別に作製した粘着剤層を貼り合わせてもよい。

【0029】本発明に用いられる基材の厚さは、通常70～180μm、好ましくは100～130μmである。下塗り剤層の乾燥後の厚さは、通常1～4μm、好ましくは2～3μmである。粘着剤層の乾燥後の厚さは、通常5～20μm、好ましくは8～13μmである。

【0030】

【実施例】以下、実施例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、部数は重量部を示す。

【0031】実施例1

ポリ塩化ビニル樹脂100部、DOP30部、ポリ塩化ビニル安定剤2部および二酸化チタン5部からなる基材組成物を、厚さ100μmに製膜し、基材としてポリ塩化ビニルフィルムを製造した。エチルアクリレート85部、ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩(商品名DMAEA-Q、興人社製)15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート3部を、エチルアルコール/水(1/1(容量比))の混合溶剤100部で、アゾ系開始剤(商品名V-50、和光純薬社製)0.2部を用いて、50～60℃で共重合した下塗り剤組成物を、前記基材上に、乾燥膜厚が2μmになるようにワイヤーバーで塗布した。次いでこの上に、メチルメタクリレート変性天然ゴム75部、テルペン樹脂(商品名YSレジン、安原ケミカル社製)25部、チウラム系加硫剤2部からなる粘着剤組成物を、乾燥膜厚が10μmになるようにリバースコーナーで塗布し、これを130℃×2分間加熱乾燥して、粘着テープを作製した(下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を 7.5×10^{-4} mol/g含有)。

【0032】実施例2

2-ヒドロキシエチルアクリレート3部を0部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した(下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を 7.8×10^{-4} mol/g含有)。

【0033】実施例3

ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩をジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル4級塩(商品名MAPA-Q、興人社製)とした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した(下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を 6.9×10^{-4} mol/g含有)。

【0034】実施例4

エチルアクリレート85部をエチルアクリレート60部とメチルメタクリレート25部とし、アゾ系開始剤をV-50からVA-061(和光純薬社製)にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した(下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する(メタ)アクリレート由来の部位を 7.5×10^{-4} mol/g含有)。

【0035】実施例5

ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を5部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有）。

【0036】実施例6

ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を25部とし、エチルアクリレート85部を75部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（下塗り剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 含有）。

【0037】比較例1

下塗り剤中のジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を0部にし、粘着剤中に15部添加した以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した（粘着剤層中に4級アンモニウム塩の基を有する（メタ）アクリレート由来の部位を $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 含有）。

【0038】比較例2

下塗り剤中のジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル4級塩15部を0部にした以外は実施例1と同様にして粘着テープを作製した。

【0039】上記実施例1～6および比較例1～2で作製した粘着テープを用いて、これら粘着テープの初期および経時接着力、表面汚染、電撃の有無、静電気発生量、並びに基材と粘着剤との密着性を評価した。評価方法を以下に示す。

【0040】(1) 初期接着力

10mm幅の粘着テープを、予めトルエンにて表面を清浄化したステンレス板（SUS430BA）に、23°C × 60%RH中で、ゴムローラーにて貼り合わせ、30分放置して試料とした。試料を、万能引張試験機（RM-100、オリエンテック社製）にて180°方向に引き剥がした時の抵抗を接着力として測定した。なお、引っ張り速度は300mm/分である。

【0041】(2) 経時接着力

(1) と同様にして得た試料を、40°C × 60%RHの雰囲気中に1ヶ月保存し、さらに23°C × 60%RH室内に2時間放置した後、(1) と同様の方法で接着力を測定した。

【0042】(3) 表面汚染

鏡面ステンレス板（#800研磨）に粘着テープを貼着したものを、室内または屋外（南向き30°の方向）に1ヶ月、3ヶ月放置した。所定期間放置した後、試料を該ステンレス板から引き剥がして、ステンレス板表面の汚染状態を目視にて判定した。判定基準は次の通りである。

○ 一部の光ファイバの角度で見た場合、僅かに汚染が認められる。

△ 光ファイバの角度を変えても、どの角度においても汚染が認められる。

× 粘着剤が層になってステンレス板に付着する。

【0043】(4) 電撃の有無

300mm幅の粘着テープを15m/分の速度で巻き戻した時、5°C × 50%RHの条件下で、人体に感じる衝撃の有無を評価した。評価基準は次の通りである。

○ 人体にピリピリ感じる程度の静電気を感じるか全く感じない。

× 人体に不快感を感じる衝撃がある。

【0044】(5) 静電気発生量

300mm幅の粘着テープを15m/分の速度で巻き戻した時、静電気測定器を粘着テープ面より10cm離した距離において静電気発生量を測定し、測定開始より5秒後の値を静電気発生量とした。なお、静電気測定器は、春日電機社製KS-471を使用した。

【0045】(6) 基材と粘着剤層との密着性

2片の粘着テープ（20×100mm）の各粘着剤面同志を接着させ、即時に剥がすことを繰り返し、どちらかの粘着テープに粘着剤が取られた回数で、基材と粘着剤層との密着性を評価した。評価基準は次の通りである。

○ 10回以上でも粘着剤が取られない。

【0046】以上の結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
下塗り 剤組成	DMAEA-Q DMAAPAA-Q イソブチルアクリレート オキシエチルアクリレート 2-ヒドロキシエチルアクリレート V-50 VA-061	15 — 85 — 3 0.2 —	15 — 85 — 3 0.2 —	— 15 85 — 3 0.2 —	15 — 85 — 3 0.2 —	5 — 85 — 3 0.2 —	25 — 75 — 3 0.2 —	— — 85 — 3 0.2 —	— — 85 — 3 0.2 —
初期接着力 (g/20mm)	100	100	100	90	100	100	80	100	
経時接着力 (g/20mm)	250	250	250	230	240	250	200	250	
表面汚染 (室内 /屋外)	1カ月 3カ月	○/○ ○/○	○/○ ○/○	○/○ ○/○	○/○ ○/○	○/○ ○/○	○/○ ○/○	○/△ △/×	○/○
電撃の有無		○	○	○	○	○	○	×	×
静電気発生量 (kV)	0~5	0~5	0~5	0~5	5~10	0~5	30~40	40~50	
基材と粘着剤との密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0048】

【発明の効果】本発明の表面保護粘着テープは、従来の粘着テープの特性を維持しつつ、即ち、経時接着力に優れ、かつ表面汚染が少なく、さらに静電気による電撃の発生を効果的に抑制し得るものである。従って、金属製

品等の表面を傷等から保護する表面保護粘着テープとして好適に使用でき、静電気除去装置のない貼り合わせ機が使用されたり、熟練していない作業員が操作しても、静電気によって電撃が生じないので、作業効率を向上できる。

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 8-325538

SURFACE PROTECTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE OR SHEET

[Translated from Japanese]

[Translation No. LPX2018]

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

PATENT JOURNAL (A)

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 8-325538

Technical Indication Section

Int. Cl.⁶:

C 09 J 7/02
C 09 D 133/14
C 09 J 7/02
C 09 D 133/14

Identification code:

JLF
JHR
JJP
PFY
JLF
JHR
JJP
PFY

Sequence Nos. for Office Use:

FI

Filing No.:

Hei 7-134270

Filing Date:

May 31, 1995

Publication Date:

December 10, 1996

No. of Claims:

3 OL (Total of 6 pages in the Document)

Examination Request:

Not filed

SURFACE PROTECTIVE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE OR SHEET

[*Hyohmen'hogo nen'chaku tehpu matawa shihto*]

Inventor(s):

Kohichi ikeda
c/o Nitto Denko Co., Ltd.
1-1-2 Shimo-Hozumi
Ibaraki-shi, Osaka-fu

Kazuto Okumura
c/o Nitto Denko Co., Ltd.
1-1-2 Shimo-Hozumi
Ibaraki-shi, Osaka-fu

Kazuhisa Maeda
c/o Nitto Denko Co., Ltd.
1-1-2 Shimo-Hozumi
Ibaraki-shi, Osaka-fu

Applicant(s):

000003964
Nitto Denko Co., Ltd.
1-1-2 Shimo-Hozumi
Ibaraki-shi, Osaka-fu

Agent(s):

Hajime Takashima
Patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

(54) [Title of the Invention]

Surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet [Abstract]

(57) [Abstract]

[Constitution] A surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet characterized by the fact that a pressure-sensitive adhesive layer is formed on one surface of a plastic base material via a primer layer containing a polymer having a unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group.

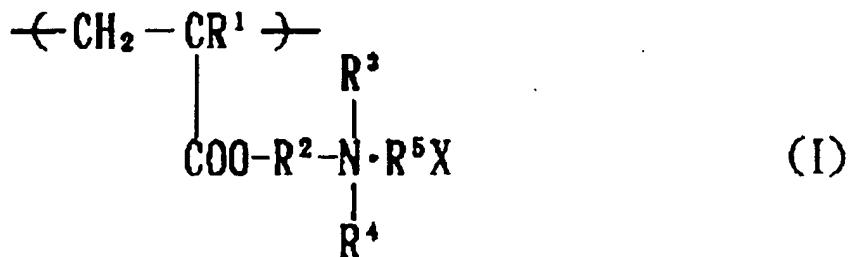
[Effect] According to the present invention, it is possible to produce a surface protective pressure-sensitive adhesive tape capable of effectively controlling electrical shock based on static electricity while other properties of conventional pressure-sensitive adhesive tapes such as adhesion with time and low surface contamination are being retained. Thus, the tape can be used effectively as a pressure-sensitive adhesive tape for protection of the surface of metal products from scratches, and when an applicator without a static removal component is used or handling is done by an inexperienced worker, electrical shocks based on static electricity do not occur; thus, working efficiency can be increased.

[Claims of the invention]

[Claim 1] A surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet characterized by the fact that a pressure-sensitive adhesive layer is formed on one surface of a plastic base material via a primer layer containing a polymer having a unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group.

[Claim 2] The surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet described in Claim 1 wherein the unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group is structural unit (I) shown in the general formula:

[Chemical formula 1]



(Wherein, R¹ is a hydrogen or methyl, R² is an alkylene, R³, R⁴ and R⁵ are alkyls, and X is a halogen).

[Claim 3] The surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet described in Claim 1 or Claim 2 wherein the primer layer includes a unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group at a ratio of 1.6×10^{-4} to 1.5×10^{-3} mol/g.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Field of industrial application] The present invention pertains to a surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet and the invention further pertains to a pressure-sensitive adhesive tape or sheet used for protection of the surface of metal products from scratches during the course of storage, transportation or processing. Furthermore, the invention further pertains to a pressure-sensitive adhesive tape or sheet with a reduced electrical shock based on static electricity generated at the time of bonding or peeling of the pressure-sensitive adhesive tape or sheet in winter months.

[0002]

[Prior art and problems to be solved by the invention]

surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet (hereinafter referred to as "pressure-sensitive adhesive tape") temporarily covers the surface of metal products, plastic products during the course of processing, transportation or storage to protect the surface from scratches, contamination, and corrosion, and the tape is easily removed as a single piece after use. For the base material used for the above-mentioned surface protective pressure-sensitive adhesive tape or

sheet, plastic materials such as polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene, and polyester are used. Metal products such as metal sheets are heavy, handling is made difficult, and load at the time of contact or load at the time of processing is high, thus, scratches are easily formed. Therefore, a thick tape is used in many cases and in general, a pressure-sensitive adhesive tape having a base material made of polyvinyl chloride is used. Furthermore, in the case of metal product mainly comprising a stainless steel such as wall materials and roofing materials, materials are stored outdoors for approximately 2 months in many cases, and the function of the protective film should be retained during the course of storage, thus, a pressure-sensitive adhesive tape having a base material made of a polyvinyl chloride having high weather resistance is used in many cases. In the case when the above-mentioned surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet is applied to a metal product or plastic product, no problems are posed when an applicator equipped with a static removal apparatus is used, but when bonding is performed by an applicator without a static removal apparatus is used, or the machine is operated by an inexperienced worker, electrical shock based on static electricity is ignored.

[0003] In the past, a method where a commercial antistatic agent is mixed with a base material or pressure-sensitive adhesive, or a method where a plasticizer such as dioctyl phthalate (DOP) is mixed so as to impart flexibility to the base material or pressure-sensitive adhesive and releasing of static electricity is performed right after formation of the static electricity or the formation ratio of the static electricity is reduced, are used for antistatic measure. However, in general, commercial antistatic agents are surfactants, and when a pressure-sensitive adhesive tape having a base material or pressure-sensitive adhesive mixed with the aforementioned agent is applied to a application object, blooming of the aforementioned antistatic agent occurs on the surface of the

application object, the pressure-sensitive adhesive is left behind the surface of the application object after removal of the pressure-sensitive adhesive tape, and especially when a high proportion of the antistatic agent is mixed, removal of contaminant from the application object is required. In order to prevent the above-mentioned surface contamination, in general, it is desirable when the mixing ratio of the antistatic agent is reduced to 0.5 wt% or below, though it depends on the thickness of the pressure-sensitive adhesive tape. However, effect of the antistatic agent is insignificant when the mixing ratio is the above-mentioned ratio and it is not possible to prevent electrical shock based on static electricity effectively. Furthermore, when a high proportion of the plasticizer such as DOP is mixed, the surface resistance is reduced, and the formation ratio of the static electricity is reduced, and the flexibility is increased; thus, the mechanical strength applied at the time of bonding or removal of the pressure-sensitive adhesive tape, and as a result, the static electricity formation ratio is reduced. On the other hand, properties of the pressure-sensitive adhesive tape undergo changes, namely, the flexibility of the base material film is increased and reduction in the tape width is likely to occur at the time of bonding.

[0004] The purpose of the present invention is to produce a surface protective pressure-sensitive adhesive tape capable of effectively controlling electrical shock based on static electricity while other properties of conventional pressure-sensitive adhesive tape such as adhesion with time and low surface contamination are being retained.

[0005]

[Means to solve the problem] As a result of many researches performed by present inventors on

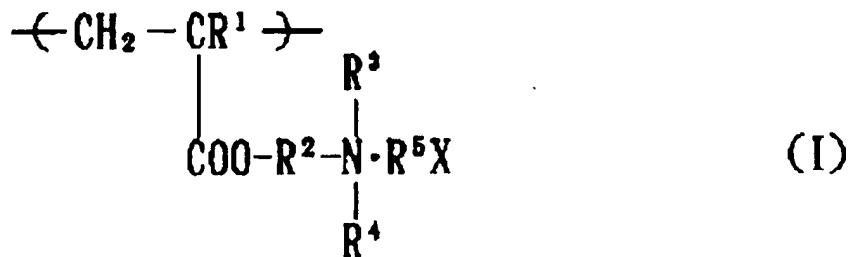
the subject, found a surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet with a lesser degree of contaminant on the surface of the application object after removal of the pressure-sensitive adhesive tape and lesser degree of electrical shock based on static electricity generated can be produced when a polymer having a unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group (hereinafter referred to as "acrylate or methacrylate" or "(meth)acrylate") is included in the primer layer of the pressure-sensitive adhesive tape, and the present invention was accomplished.

[0006] In other words, the present invention is:

- (1) A surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet characterized by the fact that a pressure-sensitive adhesive layer is formed on one surface of a plastic base material via primer layer containing a polymer having a unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group, and the invention further pertains to
- (2) the surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet described in the above-mentioned (1) wherein the unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group is the structural unit (I) shown in the following general formula:

[0007]

[Chemical formula 2]



[0008] (Wherein, R¹ is a hydrogen or methyl, R² is an alkylene, R³, R⁴ and R⁵ are alkyls, and X is a halogen), and furthermore, the invention pertains to

(3) the surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet described in the above-mentioned (1) or (2) wherein the primer layer includes the unit based on an acrylate or methacrylate having a quaternary ammonium salt group at a ratio of 1.6×10^{-4} to 1.5×10^{-3} mol/g.

[0009] In the present specification, the definition of each substituent is as shown below.

Alkylene means a linear or branched alkylene with 1~4 carbon atoms, for example, methylene, ethylene, propylene, butylene, etc. can be mentioned, and ethylene is especially desirable. For alkyl, a linear or branched alkyl with 1~3 carbon atoms, for example, methyl, ethyl, propyl, etc. can be mentioned, and methyl is especially desirable. For halogen, fluorine, chlorine, bromine, and iodine can be mentioned, and chlorine is especially desirable in this case.

[0010] A primer layer containing a polymer having a unit based on (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group is formed between the base material and pressure-sensitive adhesive layer of the surface protective pressure-sensitive adhesive tape or sheet of the present invention. The (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group used in the present invention is an ionic material, thus, the primer layer becomes a conductive layer. As described above, a continuous single layer of conductive layer is formed in the pressure-sensitive adhesive tape, thus, the static electricity generated in the tape escapes from the layer, and formation of static electricity can be prevented.

[0011] For the base material used in the present invention, plastic films such as polyvinyl

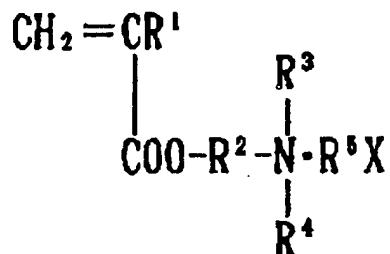
chloride, polyolefin (for example, polyethylene, polypropylene, etc.), and polyester can be mentioned. In particular, it is desirable when a polyvinyl chloride having superior mechanical strength and weather resistance is used.

[0012] A known additives, for example, plasticizers such as DOP, fillers, stabilizers, antioxidants, etc. can be included in the base material used in the present invention, as needed.

[0013] The primer layer used in the present invention includes a polymer based on the unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group. The unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group included in the above-mentioned polymer can be derived when the (meth)acrylate containing a quaternary ammonium salt group shown in the following general formula:

[0014]

[Chemical formula 3]



[0015] (Wherein, R¹ is a hydrogen or methyl, R² is an alkylene, R³, R⁴ and R⁵ are alkyls, and X is a halogen),

when the aforementioned unit is shown in the structural uniform (I) is polymerized or copolymerized with other monomers.

[0016] For the (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, dimethyl aminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt, dimethyl aminoethyl methacrylate chloromethyl quaternary salt, etc. can be used effectively.

[0017] For the (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, commercial products such as DMAEA-Q (product of Kojin Co., Ltd.) and DMA-MC (product of Osaka Organic Chemical Co., Ltd.) can be used for dimethyl aminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt, and DMAPAA-Q (product of Kojin Co., Ltd.) can be used for dimethyl aminoethyl methacrylate chloromethyl quaternary salt.

[0018] For the monomer used for copolymerization with the above-mentioned (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, for example, ethyl acrylate, methyl acrylate, 2-hydroxy ethyl acrylate, butyl acrylate and 2-hydroxy ethyl hexyl acrylate can be mentioned. Among those listed above, ethyl acrylate, methyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate are further desirable from the standpoint of adhesion of the primer with the base material. Furthermore, one type, or two or more different types of the above-mentioned monomers can be mixed and used in combination.

[0019] In production of the copolymer having the unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, for 100 parts by weight of the (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, 300~1900 parts by weight, preferably, 400~900 parts by weight, of the other monomer is used and copolymerization reaction is performed. It is further desirable when 55~700 parts by weight of an alkyl acrylate or alkyl methacrylate is used as the other monomer for 100 parts by weight of the (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group and a copolymerization reaction is performed.

[0020] As for the synthesis method of the polymer having a unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, a known method, for example, solution polymerization method can be mentioned.

[0021] Furthermore, for the above-mentioned primer layer, in addition to the unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, other polymers may be further included. For the other polymers, for example, acrylic acid-acrylate copolymer, natural rubber-acrylate copolymer, polyacrylate, etc. can be mentioned. As a method used for adding other polymers to the electrical shock based on static electricity, a method where mixing is performed with the above-mentioned polymer containing the unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group, or a method where grafting is performed for the above-mentioned polymer, can be mentioned.

[0022] In the case when the polymer containing the unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group and the above-mentioned other polymers are used in combination for the primer layer, in general, the amount of the other polymer used is in a range of 20~80 parts by weight, preferably, in a range of 40~60 parts by weight, for 100 parts by weight of the above-mentioned polymer though, it depends on the polymer containing the unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group used.

[0023] The ratio of the unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group included in the aforementioned primer layer is preferably, in a range of 1.6×10^{-4} to 1.5×10^{-3} mol/g, and in a range of 5.0×10^{-4} to 7.0×10^{-4} mol/g is further desirable. When the above-mentioned ratio is 1.6×10^{-4} or below, an adequate antistatic effect is less likely to be achieved, and on the other hand, when the above-mentioned ratio exceeds 1.5×10^{-3} mol/g, the adhesion between the base

material and pressure-sensitive adhesive is likely to be reduced.

[0024] Furthermore, known additives such as antistatic agents, carbons, and metal fillers may be included in the primer layer used in the present invention.

[0025] In the pressure-sensitive adhesive tape of the present invention, a pressure-sensitive adhesive layer is formed on one surface of the base material via the above-mentioned primer layer.

[0026] The pressure-sensitive adhesive included in the pressure-sensitive adhesive layer used for the present invention is not especially limited, and for example, acrylic type pressure-sensitive adhesives (for example, acrylic acid-acrylate copolymers, polyacrylates, etc.), rubber type pressure-sensitive adhesives (for example, natural rubbers, natural rubber-acrylate copolymers, etc.), etc. can be used effectively.

[0027] Known additives, for example, plasticizers such as DOP, fillers, stabilizers, antioxidants, etc. can be included in the base material used in the present invention, as needed.

[0028] The pressure-sensitive adhesive tape of the present invention itself can be produced by a conventional method. For example, coating is performed for the base material film with a primer solution (for example, dissolved in water, alcohol, etc.) using a wire bar, etc., coating is further performed with a pressure-sensitive adhesive using a reverse coater, etc. and drying is subsequently performed. In this case, coating of the pressure-sensitive adhesive can be performed after drying the primer layer. Furthermore, coating of a primer layer is performed for the base material and a pressure-sensitive adhesive layer produced separately can be applied as well.

[0029] In general, the thickness of the base material used in the present invention is in a range of 70~180 µm, preferably, in a range of 100~130 µm. In general, the thickness of the primer layer after drying is in a range of 1~4 µm, preferably, 2~3 µm. And in general, the thickness of the pressure-sensitive adhesive layer after drying is in a range of 5~20 µm, preferably, in a range of 8~13 µm.

[0030]

[Application Examples] The present invention is further explained in specific terms with application examples below, but the present invention is not limited to these application examples. Furthermore, parts means parts by weight.

[0031] Application Example 1

A base material composition comprising 100 parts of polyvinyl chloride resin, 30 parts of DOP, 2 parts of polyvinyl chloride stabilizer, and 5 parts of titanium dioxide is formed into a film with a thickness of 100 µm and production of polyvinyl chloride film was performed to be used as a base material. A primer composition produced by performing copolymerization reaction for 85 parts of ethyl acrylate, 15 parts of dimethyl aminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt (DMAEA-Q product of Kojin Co., Ltd.) and 3 parts of 2-hydroxy ethyl acrylate with 100 parts of mixed solvent of ethyl alcohol/water (1/1 (volume ratio)) with 0.2 parts of azo type initiator (product name V-50, product of Wako Chemical Co., Ltd.) at a temperature of 50~60°C is coated onto the aforementioned base material by a wire bar in such a manner that a dry film thickness of 2 µm can be achieved. Subsequently, a pressure-sensitive adhesive composition made of 75 parts of natural rubber modified with methyl methacrylate, 25 parts of terpene resin (product name YS Resin, product of Yasuhara Chemical Co., Ltd.), and 2 parts of thiuram type vulcanizer using a

reverse coater in such a manner that a dry film thickness of 10 µm can be achieved, and hot-air drying was performed at 130°Cx2 minutes so as to produce a pressure-sensitive adhesive tape (includes 7.5×10^{-4} mol/g of unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group in the primer layer).

[0032] Application Example 2

In application example 1, 3 parts of 2-hydroxyethyl acrylate was changed to 0 parts, and production of a pressure-sensitive adhesive tape was performed as described above (includes 7.8×10^{-4} mol/g of unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group in the primer layer).

[0033] Application Example 3

In application example 1, dimethylaminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt was changed to dimethyl aminoethyl methacrylate chloromethyl quaternary salt (DMAPAA-Q (product of Kojin Co., Ltd.) and production of a pressure-sensitive adhesive tape was performed as described above (includes 6.9×10^{-4} mol/g of unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group in the primer layer).

[0034] Application Example 4

In Application Example 1, 85 parts of ethyl acrylate was changed to 60 parts of ethyl acrylate and 25 parts of methyl methacrylate, and azo type initiator, V-50 was changed to VA-061 (product of Wako Chemical Co., Ltd.) and production of a pressure-sensitive adhesive tape was performed as described above (includes 7.5×10^{-4} mol/g of unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group in the primer layer).

[0035] Application Example 5

In Application Example 1, 15 parts of dimethyl aminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt was changed to 5 parts and production of a pressure-sensitive adhesive tape was performed as described above (includes 2.6×10^{-4} mol/g of unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group in the primer layer).

[0036] Application Example 6

In Application Example 1, 15 parts of dimethyl aminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt was changed to 25 parts and 85 parts of ethyl acrylate was changed to 75 parts, and production of a pressure-sensitive adhesive tape was performed as described above (includes 1.25×10^{-4} mol/g of unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group in the primer layer).

[0037] Comparative Example 1

In Application Example 1, 15 parts of dimethylaminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt was added to the pressure-sensitive adhesive layer and production of a pressure-sensitive adhesive tape was performed as described above (includes 7.5×10^{-4} mol/g of unit of (meth)acrylate having a quaternary ammonium salt group in the pressure-sensitive adhesive layer).

[0038] Comparative Example 2

15 parts of dimethyl aminoethyl acrylate chloromethyl quaternary salt was omitted in the primer layer and production of a pressure-sensitive adhesive tape was performed as in the case of Application Example 1.

[0039] With the tapes produced in the above-mentioned Application Examples 1~6 and Comparative Examples 1~2, evaluations were performed for initial adhesion, adhesion with time,

surface contamination, electrical shock, static electricity, and adhesion between the base material and pressure-sensitive adhesive. Evaluation methods used are shown below.

[0040] (1) Initial adhesion

A pressure-sensitive adhesive tape with a width of 10 mm was applied to a stainless steel sheet (SUS430BA) with the surface cleaned with a toluene ahead of time under a condition of 23°Cx60% RH using a rubber roll, left standing for 30 minutes to produce a sample. The resistance at the time of when peeling was performed to the 180° direction by a universal tensile tester (RTM-100, product of Orientech Co., Ltd.) was measured and used as the adhesive strength. In this case, the peel speed was 300 mm/min.

[0041] (2) Adhesion with time

The sample produced as described above was stored under an atmosphere of 40°Cx60% RH for 1 month, then, under an atmosphere of room temperature of 23°Cx60% RH for 2 hours, and a measurement of the adhesive strength was performed as in the case of (1).

[0042] (3) Surface contamination

Pressure-sensitive adhesive tapes were applied to a mirror finish stainless steel sheet (#800 finish) and stored indoors or outdoors (facing south side at an angle of 30°) for 1 month and 3 months. Subsequently, samples were removed from the stainless steel sheet and the contamination on the surface of the stainless steel sheet was visually examined. The criterion article as shown below.

○ : Slight contamination is observed at a certain angle of the optical fiber.

△ : contamination is observed at all angles of the optical fiber.

X: The adhesive is bonded to the stainless steel sheet in the form of a layer.

[0043] (4) Electric shock

When rewinding of the pressure-sensitive adhesive tape with a width of 300 mm was performed at a rate of 15 m/min, the electrical shock felt under the condition of 5°Cx50% RH was examined. The criterion is as shown below.

○ : Slight degree of static electricity is felt

x: An obvious electrical shock is felt

[0044] (5) Formation of static electricity

Measurement was performed for the degree of static electricity felt from the distance of 10 cm away from the surface of the pressure-sensitive adhesive tape when rewinding of the pressure-sensitive adhesive tape with a width of 300 mm was performed at a rate of 15 m/min, and the value of 5 seconds after starting of measurement was defined as the degree of static electricity formation. In this case, KS-471, product of Kasuga Denki Co., Ltd. was used as the measurement apparatus for static electricity.

[0045] (6) Adhesion between the base material and pressure-sensitive adhesive layer

Each adhesive surface of two pieces of pressure-sensitive adhesive tapes (20x100 mm) was applied to each other and peeled instantaneously, and the process was repeated, and an evaluation was performed for the adhesion between the base material and pressure-sensitive adhesive layer based on the number of times when the pressure-sensitive adhesive was applied to one or the other pressure-sensitive adhesive tape. The criterion is as shown below.

○ circle: Removal of pressure-sensitive adhesive is absence for more than 10 times

[0046] The results obtained above are shown in Table I.

[0047]

[Table I]

		Application Examples						Comparative Examples	
		1	2	3	4	5	6	1	2
Primer composition	DMAEA-Q	15	15	--	15	5	25	--	--
	DMAPAA-Q	--	--	15	--	--	--	--	--
	Ethyl acrylate	85	85	85	60	85	75	85	85
	Ethyl methacrylate	--	--	--	25	--	--	--	--
	2-hydroxyethyl acrylate	3	--	3	3	3	3	3	3
	V-50	0.2	0.2	0.2	--	0.2	0.2	0.2	0.2
Initial adhesion (g/20 mm)		100	100	100	100	100	100		
Adhesion with time (g/20 mm)		250	250	250	250	250	250		
Surface contamination (indoors/outdoors)	1 month	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o
	3 months	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/o	o/X	o/o
Electric shock		o	o	o	o	o	o	X	X
Static electricity generation ratio (kV)		0~5	0~5	0~5	0~5	5~10	5~10	30~40	40~50
Adhesion between base material and pressure-sensitive adhesive		o	o	o	o	o	o	o	o

[0048]

[Effect of the invention] According to the present invention, it is possible to produce a surface protective pressure-sensitive adhesive tape capable of effectively controlling electrical shock based on static electricity while other properties of conventional pressure-sensitive adhesive tape such as adhesion with time and low surface contamination are being retained. Thus, the tape can be effectively used as a pressure-sensitive adhesive tape for protection of the surface of metal

products from scratches, and when an applicator without static removal component is used or handling is performed by an inexperienced worker, electrical shock based on static electricity is absent, thus, working efficiency can be increased.